

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-107763

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 2001-297586

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : FUJITA SAYAKA
KATAYAMA SATOSHI
KAWAHARA ARIHIKO
MATSUO RIKIYA
TORIYAMA KOICHI
TERAMOTO TAKAHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor of a high resolution, a high sensitivity and high image quality, and an electrophotographic device using it.

SOLUTION: For the electrophotographic photoreceptor, a photosensitive layer contains (1) a crystalline phthalocyanine composition having peaks at 7.0° , 7.6° , 9.0° , 9.3° , 17.0° , 24.2° and 27.2° , (2) a composition of crystalline titanyl phthalocyanine and metal-free phthalocyanine having the main peaks at 7.0° , 9.0° , 14.1° , 18.0° , 23.7° and 27.2° , or (3) π type metal-free phthalocyanine having the main peaks at 7.6° , 9.3° , 17.0° , 17.6° , 20.6° and 24.2° at least at a Bragg angle ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) in an X-ray diffraction spectrum to a $\text{CuK}\alpha$ characteristic X ray (wavelength: 1.54 \AA).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-107763

(P2003-107763A)

(43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコト* (参考)
G 0 3 G 5/06	3 7 1	G 0 3 G 5/06	3 7 1 2 H 0 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-297586(P2001-297586)

(22) 出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 藤田 さやか

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 片山 聡

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 110000062

特許業務法人第一国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体及びそれを用いた電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 高解像度で高感度、高画質の電子写真感光体及びそれを用いた電子写真装置を開発する。

【解決手段】 感光層がCuK α 特性X線(波長: 1.54 Å)に対するX線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で、①7.0°、7.6°、9.0°、9.3°、17.0°、24.2°、27.2°にピークを持つ結晶性フタロシアン組成物、②7.0°、9.0°、14.1°、18.0°、23.7°、27.2°に主要なピークを持つ結晶性チタニルフタロシアンと無金属フタロシアンとの組成物、あるいは③7.6°、9.3°、17.0°、17.6°、20.6°、24.2°に主要なピークを持つ π 型無金属フタロシアンを含有する電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層がCuK α 特性X線（波長：1.54Å）に対するX線回折スペクトルにおいて少なくともブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で 7.0° 、 7.6° 、 9.0° 、 9.3° 、 17.0° 、 24.2° 、 27.2° にピークを持つ結晶性フタロシアニン組成物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記結晶性フタロシアニン組成物がCuK α 特性X線（波長：1.54Å）に対するX線回折スペクトルにおいて少なくともブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.2° に主要なピークを持つ結晶性チタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの組成物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 前記結晶性フタロシアニン組成物がCuK α 特性X線（波長：1.54Å）に対するX線回折スペクトルにおいて少なくともブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で 7.6° 、 9.3° 、 17.0° 、 17.6° 、 20.6° 、 24.2° に主要なピークを持つ型無金属フタロシアニンを含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記型無金属フタロシアニンの含有量が、結晶性フタロシアニン組成物中に10重量%から70重量%含有していることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項5】 請求項1から4記載の電子写真感光体において、少なくとも結晶性フタロシアニン組成物を含有する電荷発生層と電荷輸送層を有することを特徴とする積層型電子写真感光体。

【請求項6】 請求項1から5記載の電子写真感光体に対して、半導体レーザーまたはLEDで画像露光した後、反転現像して画像を得ることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高解像度で高感度、高画質を有する電子写真感光体及びそれを用いた電子写真装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】C. F. Carlsonの発明による電子写真技術は、即時性、高品質かつ保存性の高い画像が得られることなどから、近年では複写機の分野にとどまらず、各種プリンターやファクシミリの分野でも広く使われ、大きな広がりを見せている。電子写真技術の中核となる感光体については、その光導電材料として、従来からのSe、As-Se合金、CdS、ZnOといった無機系の光導電材料から、最近では、無公害で成膜が容易、製造が容易である等の無機系では見られない利点を有する有機系の光導電材料を使用した感光体が開発され

ている。中でも高い電荷発生機能を持つ物質で構成される電荷発生層と、高い電荷輸送機能を持つ物質で構成された電荷輸送層とを積層した、いわゆる積層型感光体は、それぞれの層で機能を限定しているため材料の選択範囲が広く安全性の高い感光体を得られること、より高感度な感光体を得られること、また塗布による製造が可能で生産性が高くコスト面でも有利なことから、現在では感光体の主流となっており大量に生産されている。

【0003】近年、画像情報のデジタル化等に伴って、従来の白色光に替わって、半導体レーザーあるいはLEDアレイを記録光源として、半導体レーザー光あるいはLEDアレイ光により感光層を露光して画像情報を記録することが行われるようになってきている。現在、感光層の露光光源として、780nmの近赤外光や650nmの赤色光源が、最もよく使用されている。デジタル化された画像情報は、文字等の情報をコンピュータ出力として直接利用する場合には、光信号に変換されたコンピュータの出力情報によって感光体上に画像情報が記録されるが、原稿の画像情報が入力される場合には、原稿の画像情報は光情報として読み取られてデジタル電気信号に変換された後に、再度、光信号に変換されて、その光信号によって感光体上に画像情報が記録される。

【0004】いずれの場合にも、光記録ヘッド、記録光学系等から感光層に照射される微小の光スポットによって、画像情報が感光層に記録されるようになっており、光スポットが照射された部分がトナーによって現像される。画像は、トナーによって現像された画素と呼ばれる微小ドットの集合および配列によって表現される。このために、光記録ヘッド、記録光学系等では、高密度で画像情報が記録されるように、できるだけ微小なスポットを形成し得るように、高分解能化が進められている。感光層に画像情報を記録する光学系に関しては、可変スポットレーザー記録方式（Optiplus E 1996年5月）、マルチレーザービーム記録方式、超精密および超高速ポリゴンミラー（Japan Hardcopy '96論文集）等が開発されている。その結果、現在では、光学系によって、1200dpi（dot/inch：1インチ当たりのドット数）以上の記録密度で、感光層に画像情報を記録するための光学系が開発されている。

【0005】上記のように感光層に高密度に画像情報を記録する光学系が開発されても、画像情報を再現性よく静電潜像として感光層に記録することは必ずしも容易ではない。これはレーザー光の特徴として光強度分布が中央部ほど強く周辺部に広がりを持つガウシアン分布をしていることにある。従来の高感度な電子写真感光体では周辺部に広がった光に対しても感光し、現像されるためにドットが広がってしまい高画質化が困難であった。前述のような長波長光に対して感度を有する有機系析料としては従来、スクアリック酸メチン系色素、インドリン

系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノン系色素等が知られているが、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素は長波長化が可能であるが実用的安定性（繰り返し特性）に欠け、ポリアゾ系色素は長波長化が難しくかつ製造的に不利であり、また、ナフトキノン系は感度的に難があるのが現状である。

【0006】一方、フタロシアニン系色素のうち金属フタロシアニン化合物を用いた感光体において、感度ピークはその中心金属により変動するが、いずれも700-750nmと比較的長波長側にあることが知られている。近年、それらフタロシアニン類の中でも高感度を示すオキソチタニルフタロシアニンの研究が精力的に行われている。オキソチタニルフタロシアニンだけでも、電子写真学会誌、第32巻、第3号、P282に記載のとおり、X線回折スペクトルの回折角の違いから数多くの結晶型に分類されている。さらに、半導体レーザーの発光波長である780nm付近での高感度化を目的として2種以上のフタロシアニンを用いる電子写真感光体として、特許第2780295号公報ではオキソチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶、特許第2754739号公報ではオキソチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの組成物を用いた電子写真感光体が提案されている。しかし、これらの高感度な感光体は弱い露光に対しても高感度であるために前述の理由で高解像度を実現することができない。また、2種のフタロシアニンを混合した感光体として、特許第3005052号公報には、特定の結晶型オキソチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンからなる感光体が提案されているが若干の解像度の改良効果は期待されるものの、いまだ十分とはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】高解像度を実現するための手段として、低感度な感光体を用いて前述のようにレーザー光周辺部の光に対する感度を落とし、中央部の強力な光のみに感光させて忠実なドット形成を行う方法がある。しかし、低速なプリンタではこの方法で十分であったが、高速化の進展でこのような感光体では低感度であるために高出力な半導体レーザーが必要となることや、残留電位が高く、特に低温時には顕著となること、反転現象のプロセスでは画像濃度が低下することなどの問題が発生している。このように高感度と高解像度を両立させることができていないのが現状である。

【0008】さらに、反転現象のプロセスを使用して画像を形成する電子写真装置に用いられる感光体は、露光以外の要因によって感光体表面の電荷が減少すると黒ボチ（微少黒点）などと称されるかぶりによる欠陥が発生して画質が低下するが、この様な画像欠陥を低減するために下引き層を設けている。具体的には、導電性支持体

と感光層との間に電荷ブロッキング層として導電性支持体表面を酸化してアルマイト層を形成したものや下引き層を形成したものが有る。アルマイト層を形成したものは、導電性支持体を酸化処理する為に生産性が悪くなりコストが高くなるという問題があることから、下引き層を形成することが比較的多く検討されている。しかし、下引き層を形成した場合においても感光体の感度が低下するという問題があった。このように従来公知の感光体では、高感度、高画質、高解像度を達成することが特性的に未だ不十分であり、更なる改良が望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高感度、高画質、高解像度を両立させる感光体を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、電荷発生物質として特定の結晶性チタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニン組成物及び、 π 型無金属フタロシアニンを用いることにより高感度、高画質、高解像度を両立させる感光体を得ることに成功した。

【0010】すなわち、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層がCuK α 特性X線（波長：1.54Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、

①少なくともブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で7.0°、7.6°、9.0°、9.3°、17.0°、24.2°、27.2°にピークを持つ結晶性フタロシアニン組成物を含有する電子写真感光体。

②少なくともブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で7.0°、9.0°、14.1°、18.0°、23.7°、27.2°に主要なピークを持つ結晶性チタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの組成物を含有する電子写真感光体。および、

③少なくともブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で7.6°、9.3°、17.0°、17.6°、20.6°、24.2°に主要なピークを持つ π 型無金属フタロシアニンを含有する電子写真感光体を提供するものである。さらに、本発明は、上記電子写真感光体に対して、半導体レーザーまたはLEDで画像露光した後、反転現象して画像を形成するための電子写真装置を提供するものである。

【0011】本発明の上記感光体は、小さな露光エネルギーに対しても高感度である感光体ではなく、弱い露光には光減衰が少なく、強い露光に対して高感度で、完全に電位減衰する、露光エネルギーに対しリニアに応答する高感度な感光体である。したがって、本発明により、高感度、高画質、高解像度を両立させた電子写真装置が実現できる。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体は、図1に示す導電性支持体上に感光層を設け、感光層が電荷発生層と電荷輸送層の2層から構成された積層型電子写真

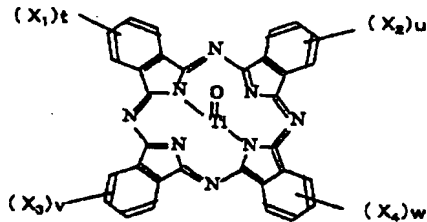
感光体、及び図2に示す導電性支持体上に感光層を設け、感光層が電荷輸送物質と電荷発生物質を含有する単層型電子写真感光体の両者を対象とするものである。

【0013】導電性支持体としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、鉄、金、銀、銅、亜鉛、ニッケル、チタン等の金属材料やアルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、酸化インジウム、酸化錫等を蒸着したプラスチック基体、ポリエステルフィルム、紙、または導電性粒子を含有したプラスチックや紙、導電性ポリマーを含有するプラスチック等が使用できる。それらの形状としては、ドラム状、シート状、シームレスベルト状のもの等が使用できる。

【0014】本発明は電荷発生物質として特定のフタロシアニンを用いる。具体的には下記一般式で表される。

【0015】

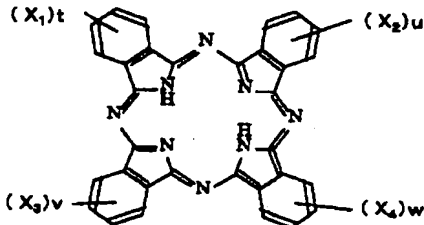
【化1】



及び

【0016】

【化2】



(両式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、あるいはアルコキシ基を表し、t、u、v、wは0から4の整数を表す。)

【0017】本発明で用いるフタロシアニンは、CuK α 特性X線(波長: 1.54Å)スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で 7.0° 、 7.6° 、 9.0° 、 9.3° 、 17.0° 、 24.2° 、 27.2° にピークを持つ結晶性フタロシアニン組成物である。更に好ましくは、CuK α 特性X線(波長: 1.54Å)に対するX線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.2° に主要なピークを持つ結晶性チタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニン組成物、及びCuK α 特性X線(波長: 1.54Å)に対するX線回折スペクトルにおいて、少なくともブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で 7.6° 、 9.3° 、 17.0° 、 17.6° 、

20.6° 、 24.2° に主要なピークを持つ π 型無金属フタロシアニンである。また、その混合比率としては、 π 型無金属フタロシアニンの含有量が、結晶性フタロシアニン組成物中に10重量%から70重量%含有していることが好ましい。

【0018】積層型電子写真感光体の場合、電荷発生層の製造方法としてはこれらのフタロシアニン化合物の微粒子に有機溶媒を加え、ボールミル、サンドグラインダー、ペイントシェーカー、超音波分散機等によって粉砕、分散して得られる塗液を用い、シート形状の感光体を形成する場合にはペーカアブリケーター、バーコーター、キャストイング、スピンコート等、ドラム形状の感光体を形成する場合にはスプレー法、垂直リング法、浸漬塗工法(図3に浸漬塗工装置の例を示す。)などにより作製される。結着性を増すためにバインダー樹脂として、例えばポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂等の各種バインダー樹脂を加えてもよい。その膜厚は通常 $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ が好適である。また、電荷発生層には必要に応じて、塗布性を改善するためのレベリング剤や酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【0019】電荷輸送層は主に電荷輸送物質とバインダー樹脂から構成され、電荷輸送物質としては、2,4,7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、ジフェノキノン等の電子吸引性物質、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリン、チアジアゾール等の複素環化合物、アニリン誘導体、ヒドラゾン化合物、芳香族アミン誘導体、スチリル化合物、エナミン化合物、或いはこれらの化合物からなる基を主鎖もしくは側鎖に有する重合体などの電子供与性物質が挙げられるが、特に、特定のスチリル系化合物、ビスアミン系化合物およびブタジェン系化合物は非常に高移動度であるので高感度、高解像度化に好適である。これらの電荷輸送物質は単独でも、複数を混合して用いてもよい。

【0020】これらの電荷輸送物質がバインダー樹脂に結着した形で電荷輸送層が形成される。電荷輸送層に使用されるバインダー樹脂としては、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリイミド、フェノキシ、エポキシ、シリコーン樹脂等があげられ、またこれらの部分的架橋硬化物も使用できる。バインダー樹脂と電荷輸送物

質の割合は、通常バインダー樹脂100重量部に対して30~200重量部、好ましくは40~150重量部の範囲で使用される。また膜厚は一般に5~50 μm 、好ましくは10~45 μm がよい。なお電荷輸送層には、成膜性、可とう性、塗布性などを向上させるために周知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤などの添加剤を含有させてもよい。これらの電荷輸送層は、電荷発生層上に同様な装置で塗布される。

【0021】単層型電子写真感光体の場合、感光層として上記のような配合比の電荷輸送層中に、本発明の電荷発生物質として特定の結晶性フタロシアニン組成物が分散される。その場合の粒径は十分小さいことが必要であり、好ましくは1 μm 以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量は過少では感度不足、過多では帯電性低下、感度低下を誘発する等の弊害があり、0.5~50重量%、好ましくは1~20重量%で使用される。感光層の膜厚は5~40 μm 、好ましくは15~30 μm で使用される。また、この場合にも成膜性、可とう性、機械的強度等を改善するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定向上のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイル、その他の添加剤が加えられてもよい。

【0022】導電性支持体と感光層との間には、下引き層を設けてもよい。下引き層としては、例えばアルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、あるいは、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層を用いることができるが、好ましくはポリアミド樹脂が用いられる。この理由は、バインダー樹脂の特性として、下引き層の上に感光体層を形成する際に用いられる溶媒に対して溶解や膨潤などが起こらないことや、導電性支持体との接着性に優れ、可とう性を有すること、コストを低く抑えることができる等の条件が必要とされるからである。ポリアミド樹脂のうちより好ましくは、アルコール可溶性ナイロン樹脂を用いることができる。例えば、6-ナイロン、66-ナイロン、610-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン等を共重合させた、いわゆる共重合ナイロンや、N-アルコキシメチル変性ナイロン、N-アルコキシエチル変性ナイロンのように、ナイロンを化学的に変性させたタイプなどがある。

【0023】下引き層用塗布液に使用される有機溶剤としては一般的な有機溶剤を使用することができるが、バインダー樹脂としてより好ましいアルコール可溶性ナイロン樹脂を用いる場合には、炭素数1~4の低級アルコール群と、例えばジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなど

の他の有機溶媒よりなる群とから選ばれた単独系及び混合系の有機溶媒からなることが好ましい。ここで、上記の有機溶媒を混合することによりアルコール系溶媒単独よりも酸化チタンの分散性が改善され、塗布液の保存安定性（下引き層用塗布液の作成からの経過日数を以下ポットライフと称する）の長期化や塗布液の再生が可能となる。又、下引き層用塗布液中に導電性支持体を浸漬塗布して下引き層を形成する際、下引き層の塗布欠陥やムラを防止し、その上に形成される感光層が均一に塗布できることより、膜欠陥の無い非常に優れた画像特性を有する電子写真感光体を形成することができる。

【0024】また、これらの下引き層には、アルミニウム、銅、錫、亜鉛、チタンなどの金属あるいは金属酸化物などの導電性または半導電性微粒子を含んでいてもよい。下引き層の膜厚としては、好ましくは、0.01 μm 以上20 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以上10 μm 以下の範囲である。下引き層の膜厚が0.01 μm より小さければ実質的に下引き層として機能しなくなり、導電性支持体の欠陥を被覆して均一な表面性が得られず、導電性支持体からのキャリアの注入を防止することができなくなり、帯電性の低下が生じる。また、20 μm よりも大きくすることは下引き層を浸漬塗布する場合、感光体を製造する上で難しくなり感光体の感度が低下するために好ましくない。

【0025】下引き層用塗布液の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、振動ミル、超音波分散機などがあり、塗布手段としては、前述の浸漬法などの一般的な方法が適用できる。導電性支持体と感光層との間に設けられる下引き層中に含有される酸化チタン粒子の形状としては、針状及び樹枝状のうち少なくともいずれかの酸化チタンが用いられる。

【0026】針状とは、棒状、柱状や紡錘状などを含む細長い形状である。長軸長aと短軸長bとの比a/bであるアスペクト比が1.5以上の形状を指す。したがって、必ずしも極端に細長いものでなくてもよく、先端が鋭くともっている必要もない。アスペクト比の平均値は、1.5以上300以下の範囲が好ましいが、2以上10以下の範囲がより好ましい。この範囲よりも小さければ針状としての効果が得られにくく、またこの範囲より大きくても針状としての効果は変わらない。樹枝状とは、棒状、柱状や紡錘状などを含む細長くかつ枝分かれしている形状を指す。従って、必ずしも極端に細長い形状でなくてもよく、先端が鋭くともった形状である必要もない。樹枝状の酸化チタン粒子の粒径は、短軸長が1 μm 以下で、長軸長が100 μm 以下であることが好ましいが、短軸長が0.5 μm 以下で、長軸長が10 μm 以下であることがより好ましい。粒径がこの範囲内にならない場合、金属酸化物や有機化合物により表面処理を施しても分散安定性のある下引き層用塗布液が得られにく

【0027】粒径およびアスペクト比を測定する方法としては、重量沈降法や光透過式粒度分布測定法などの方法でも測定可能であるが、針状または樹枝状であるので、直接電子顕微鏡で測定する方が好ましい。下引き層には上記の針状または樹枝状の酸化チタン粒子が含有されるが、下引き層用塗布液として長期間酸化チタンの分散性が保持され、下引き層として均一な膜を形成するにはバインダー樹脂が含有されていることがより好ましい。前記針状または樹枝状の酸化チタン粒子の含有率としては、10重量%以上99重量%以下、好ましくは、30重量%以上99重量%以下、さらに好ましくは、35重量%以上95重量%以下の範囲である。10重量%より少ない含有率であれば、感度が低下し、下引き層中に電荷が蓄積され残留電位が増大する。特に低温低湿下での繰り返し特性において顕著になる。また、99重量%より多い含有率であれば下引き層用塗布液の保存安定性が悪くなり、酸化チタン粒子の沈降が起りやすくなるために好ましくない。

【0028】また、本発明においては、針状または樹枝状の酸化チタン粒子と粒状の酸化チタン粒子とを混合したものを用いてもよい。針状または樹枝状及び粒状のいずれの酸化チタンを用いる場合にも、酸化チタンの結晶形としては、アナターゼ型とルチル型、アモルファスなどがあるが、いずれを用いてもよく、また2種以上混合してもよい。酸化チタン粒子の粉体の体積抵抗値については、 $10^5 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ が好ましい。粉体の体積抵抗値が $10^5 \Omega \text{cm}$ より小さくなると、下引き層としての抵抗値が低下し電荷ブロッキング層として機能しなくなる。例えば、アンチモンをドーブした酸化錫導電層などの導電処理を施した金属酸化物粒子の場合には、 $10^0 \Omega \text{cm}$ ないし $10^1 \Omega \text{cm}$ と非常に粉体の体積抵抗値が低くなり、これを用いた下引き層は電荷ブロッキング層として機能せず感光体特性としての帯電性が悪化するために、画像にカブリや黒点が発生するようになり好ましくない。また、酸化チタン粒子の粉体の体積抵抗値が $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上に高くなってバインダー樹脂自身の体積抵抗値と同等あるいはそれ以上になると、下引き層としての抵抗値が高過ぎて、光照射時に生成したキャリアの輸送が抑制阻止され、残留電位が上昇し光感度が低下するので好ましくない。

【0029】酸化チタン粒子の粉体の体積抵抗値を上述の範囲に維持する限り、樹枝状の酸化チタン粒子の表面は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等もしくはその混合物などの金属酸化物で被覆させたものを用いることが好ましい。表面未処理の酸化チタン粒子を用いると、使用する酸化チタンの粒子が微粒子であるために十分に分散された下引き層用塗布液であっても長期間の使用や塗布液の保管時に酸化チタン粒子の凝集が避けられない。そのため、下引き層を形成する際、塗布膜の欠陥や塗布ムラが発生し画像欠陥が生じる。又、導電性支持体からの電荷の注入

が起りやすくなるために、微小領域の帯電性が低下し黒点が発生することになる。そこで酸化チタン粒子の表面を Al_2O_3 、 ZrO_2 もしくはその混合物などの金属酸化物で被覆させることにより酸化チタンの凝集を防止し、非常に分散性や保存安定性に優れた下引き層用塗布液が得られる。さらに導電性支持体からの電荷の注入を防止することができるために、黒点のない優れた画像特性を有する電子写真感光体が得られる。酸化チタンの表面を被覆する金属酸化物としては、 Al_2O_3 、 ZrO_2 が好ましい。又、 Al_2O_3 と ZrO_2 の異なる金属酸化物の両方で表面処理を施すと、さらに優れた画像特性が得られることから、より好ましい効果が発現される。 SiO_2 等で表面処理を施した場合は、その表面が親水性を示すために有機溶剤になじみにくくなり酸化チタンの分散性が低下し凝集を引き起こしやすいために長期間の使用には好ましくない。又、 Fe_2O_3 などの磁性を持つ金属酸化物で酸化チタンの表面の被覆を施した場合には、感光層中に含有するフタロシアニン顔料と化学的に相互作用が起り、感光体特性、特に感度低下や帯電性の低下が生じるために好ましくない。

【0030】酸化チタンの表面を被覆する金属酸化物として用いられる Al_2O_3 、 ZrO_2 の表面処理量としては、酸化チタンに対して0.1重量%から20重量%が好ましい。0.1重量%より少ない処理量であれば、酸化チタンの表面を十分に被覆することができないために表面処理の効果が発現しにくくなる。20重量%を超える処理量であれば表面処理としては十分に施されているために、特性としては変わらなくなりそれ以上ではコストがかかるため好ましくない。

【0031】酸化チタンの表面を被覆する有機化合物としては、一般的なカップリング剤を用いることができる。カップリング剤の種類としては、アルコキシシラン化合物などのシランカップリング剤、ハロゲン、窒素、硫黄のような原子がケイ素と結合したシリル化剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などが挙げられる。例えばシランカップリング剤としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジェチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-(1-アミノプロポキシ)-3,3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、N-3-(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラ

ン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン等のクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン等のシラザン類、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス(ジオクチルパイロホフエート)等のチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、これらカップリング剤によって金属酸化物粒子に表面処理を施したり、分散剤として使用する場合に、1種または2種以上のカップリング剤を併用して用いてもよい。金属酸化物粒子に表面処理を施す方法としては、前処理法とインテグラルブレンド法に大別され、さらに前処理法としては湿式法と乾式法に分けられる。湿式法としては、水処理法、溶媒処理法に分けられ、水処理法としては、直接溶解法、エマルジョン法、アミンアダクト法などの公知の方法を用いることができる。

【0032】また、酸化チタン粒子の表面は、カップリング剤で処理する場合にはその処理の前後において、また、分散剤として有機溶剤中に添加する場合のいずれにおいても、酸化チタン粒子の粉体の体積抵抗値を上述の範囲に維持する限り、酸化チタン粒子の表面は未処理のものでも良く、さらに Al_2O_3 、 ZrO_2 等もしくはその混合物などの金属酸化物で被覆させたものでもよい。下引き層に含有されるバインダー樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、デンプン、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂を用いることができるが、好ましくはポリアミド樹脂が用いられる。この理由は、バインダー樹脂の特性として、下引き層の上に感光体層を形成する際に用いられる溶媒に対して溶解や膨潤などが起こらないことや、導電性支持体との接着性に優れ、可とう性を有すること等の特性が必要とされるからである。ポリアミド樹脂のうちより好ましくは、アルコール可溶性ナイロン樹脂を用いることができる。例えば、6-ナイロン、66-ナイロン、610-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン等を共重合させた、いわゆる共重合ナイロンや、N-アルコキシメチル変性ナイロン、N-アルコキシエチル変性ナイロンのように、ナイロンを化学的に変性させたタイプなどがある。

【0033】下引き層の膜厚としては、好ましくは、 $0.01\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下、より好ましくは $0.05\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下の範囲である。下引き層の膜厚が $0.01\mu m$ より小さければ実質的に下引き層として機能しなくなり、導電性支持体の欠陥を被覆して均一な表面性が得られず、導電性支持体からのキャリアの注入を防止することができなくなり、帯電性の低下が生じる。また、 $20\mu m$ よりも大きくすることは下引き層を浸漬塗布する場合、感光体を製造する上で難しくなり感

光体の感度が低下するために好ましくない。さらに、必要であれば感光層表面を保護するために保護層を設けてもよい。表面保護層には、熱可塑性樹脂や、光または熱硬化性樹脂を用いることができる。保護層中に、紫外線吸収剤や酸化防止剤、金属酸化物などの無機材料、有機金属化合物及び電子受容性物質などを含有させても構わない。また、感光層と同様に保護層には必要に応じて、二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステルおよび塩素化パラフィンなどの可塑性を混合させて、加工性および可塑性を付与し、機械的物性の改良を施してもよく、レベリング剤等の添加剤を混合しても構わない。

【0034】(実施例)以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その趣旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】(製造例1) o-フタルジニトリル40gと四塩化チタン18g、 α -クロロナフタレン500mlを窒素雰囲気下 $200\sim 250^\circ C$ で3時間加熱攪拌し反応させた。 $100\sim 130^\circ C$ まで放冷後、熱時濾過し、 $100^\circ C$ に加熱した α -クロロナフタレン200mlで洗浄してジクロロチタニウムフタロシアン粗生成物を得た。この粗生成物を室温にて α -クロロナフタレン200ml、ついでメタノール200mlで洗浄後、さらにメタノール500ml中で1時間熱懸洗を行う。濾過後得られた粗生成物を水500ml中で、pHが6~7になるまで、熱懸洗を繰り返した後、乾燥してチタニルフタロシアン結晶Aを得た。次に、このチタニルフタロシアン結晶5gと H_2Pc 2gを混合状態でアシッドペースト処理を行い5gの結晶組成物Bを得た。得られた結晶Bについて、水とともに約10分間過熱攪拌し、その後ナフタレンを添加し、約50分間加熱攪拌処理を継続した。室温まで放冷した後、濾過およびメタノール洗浄し4gの結晶性フタロシアン組成物Cを得た。

【0036】(実施例1)粒状の表面未処理の酸化チタン5重量部と、ブチラール樹脂5重量部とを、テトラヒドロフラン(THF)90重量部に加え、ペイントシェーカーを用いて12時間分散させ、固形分10%の下引き層用塗布液を調製した。得られた下引き層用塗布液を図4に示したような浸漬塗布装置の塗布槽に満たし、導電性支持体として直径30mm、全長326.3mmのアルミニウム製の導電性支持体を浸漬して引上げ、自然乾燥して膜厚 $1\mu m$ の下引層を形成した。製造例1で作製された結晶性フタロシアン組成物Cは、CuK α 特性X線(波長: 1.54\AA)に対するX線回折スペクトルにおいて少なくともブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)で 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° 、 27.2° に主要なピークを持つ結晶性チタニルフタロシアンと無金属フタロシアン組成物であり、この結晶性フタロシアン組成物を1.8重量部とブチ

ラル樹脂 1.2 重量部を 1, 3-ジオキソラン 9.7 重量部に混合してペイントシェーカーにて分散処理して電荷発生層用塗布液 A を得た。さらに CuK α 特性 X 線 (波長: 1.54 Å) に対する X 線回折スペクトルにおいて少なくともブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) で 7.6° 、 9.3° 、 17.0° 、 17.6° 、 20.6° 、 24.2° に主要なピークを持つ π 型無金属フタロシアニン 1.8 重量部とブチラル樹脂 1.2 重量部を 1, 3-ジオキソラン 9.7 重量部に混合してペイントシェーカーにて分散処理して電荷発生層用塗布液 B を得た。

【0037】この 2 つの電荷発生層用塗布液を重量比で A:B=60:40 の比率に混合したものを用いて、下引き層が形成されたドラム状支持体上に浸漬塗布した後、自然乾燥して膜厚 0.5 μm の電荷発生層を形成した。この結晶性フタロシアニン組成物を X 線回折スペクトル測定したところ、CuK α 特性 X 線 (波長: 1.54 Å) に対する X 線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) で 7.0° 、 7.6° 、 9.0° 、 9.3° 、 17.0° 、 24.3° 、 27.3° にピークを持つ図 6 の X 線回折スペクトルを示した。

【0038】なお、X 線回折スペクトルの測定は、

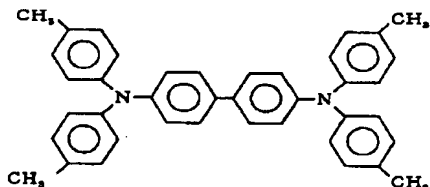
X線源	CuK α = 1.54 Å
電圧	30~40 kV
電流	50 mA
スタート角度	5.0°
ストップ角度	30.0°
ステップ角度	$0.01 \sim 0.02^\circ$
測定時間	$2.0 \sim 0.5^\circ / \text{min.}$
測定方法	$\beta / 2\theta$ スキャン方法

の条件でおこなった。

【0039】続いて下記化学構造式で示されるビスアミン化合物 1.0 重量部、及び下記化学構造式で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂 1.6 重量部を混合し、テトラヒドロフランを溶剤として固形分 21 重量%の電荷輸送層用塗布液を作製し、上記電荷発生層上に塗布し、 110°C にて 1 時間乾燥して膜厚 2.2 μm の電荷輸送層を形成した。

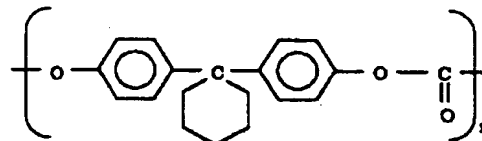
【0040】

【化 3】



【0041】

【化 4】



【0042】次に解像度の検討を行った。作製した電子写真感光体を市販の複写機 (AR-N200) を 1200 dpi 相当のドットが出力できるように改造機に搭載し、パソコンにて黒ベタに白 1 ドットを書かせるデータ (レーザーを全面走査し、1 ドットのみオフとするデータ) を作成し、このデータをプリンターインターフェースを介して送信し、 $25^\circ\text{C} / 60\% \text{RH}$ の常温常湿下 (以下 N/N 環境と呼ぶ) にてプリントアウトされた出力画像を観察した。その結果、黒ベタ上に 1 ドットの白点のはっきりと確認できた。このことから、本発明の感光体は十分な高解像度画像を出力できることがわかった。

20 【0043】(実施例 2) 実施例 1 で使用した電荷発生層用塗布液 A と B の混合比率 A:B を 90:10 として用いた以外は実施例 1 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に画像評価した。

【0044】(実施例 3) 実施例 1 で使用した電荷発生層用塗布液 A と B の混合比率 A:B を 30:70 として用いた以外は実施例 1 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に画像評価した。

30 【0045】(実施例 4) 下引き層を形成しないこと以外は実施例 1 と同様にして感光体を作製し、実施例 1 と同様に画像評価した。

【0046】(比較例 1) 実施例 1 で使用した電荷発生層用塗布液 A を用いて電荷発生層を形成した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製し、実施例 1 と同様に画像評価した。画像を検討したところ、ドットを出力させるデータを送信したにも関わらず、出力された画像は黒ベタとなっており、ドットが正確に形成されていないことが認められた。

40 【0047】(比較例 2) 実施例 1 で使用した電荷発生層用塗布液 B を用いて電荷発生層を形成した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製し、実施例 1 と同様に画像評価した。画像を検討したところ、出力された画像はドットがみだれて黒ベタの濃度が低下していた。

【0048】以上の評価結果を表 1 に示す。

【表 1】

15

16

	画像評価		
	N/N 解像度	L/L 感度	H/H 画質
実施例 1	◎	○	◎
実施例 2	○	◎	○
実施例 3	◎	○	○
実施例 4	◎	○	△
比較例 1	×	○	×
比較例 2	×	×	○

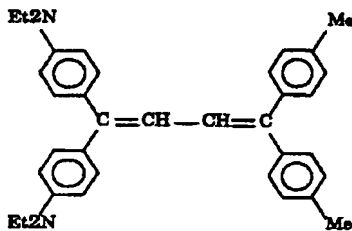
N/N 解像度 ◎: 特に良好 ○: 問題なし ×: 解像度低下 ××: 解像度、感度低下
 L/L 感度 ◎: 特に良好 ○: 問題なし ×: 著しく画像感度低下
 H/H 画質 ◎: 特に良好 ○: 問題なし △: 若干黒ボテ発生 ×: 著しく黒ボテ発生

【0049】以上の結果より、導電性支持体上に設けられた感光層中に、特定の結晶型を有する電荷発生物質を含有する電荷発生層を形成することで、解像度を維持しながらH/H環境下での黒ボテを抑制し、L/L環境下で感度低下の無い良好な特性を得ることができる。すなわち、高感度、高画質、高解像度を両立させた電子写真感光体を作製することができる。

【0050】（実施例5）実施例1で用いたビスアミン化合物の替わりに、下記化学構造式で示されるブタジェン化合物を用いた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0051】

【化5】



【0052】次に作製した電子写真感光体の光減衰特性の測定を行った。ドラム感度試験機（Gentec社製）を用いて、電子写真感光体の表面をスコロトロンチャージャーで、 -600 ± 20 Vに帯電させて、露光光源である半導体レーザー光（波長780 nm）の光強度をNDフィルターで調整して感光体の表面に照射し各光強度における表面電位を測定した。この感光体の光減衰特性は、図4の感光体Aに示すように弱い露光に対しては光減衰が小さく、強い露光に対しては十分に光減衰していることがわかった。

【0053】（比較例3）比較例1で用いたビスアミン化合物の替わりに、上記化学構造式で示されるブタジェン化合物を用いた以外は比較例1と同様に電子写真感光体を作製した。この光減衰特性感光体は、図4の比較感光体Bに示すように弱い露光でも光減衰が大きいことがわかった。画像を検討したところドットを出力させるデータを送ったのにもかかわらず、出力された画像は黒ベタとなっており、ドットがきちんと形成されていないことが判明した。

【0054】（比較例4）比較例2で用いたビスアミン化合物の替わりに、上記化学構造式で示されるブタジェン化合物を用いた以外は比較例1と同様に電子写真感光

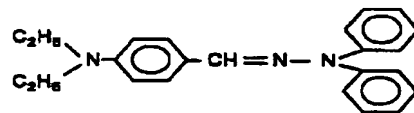
体を作製した。この光減衰特性感光体は、図4の比較感光体Cに示すように強い露光でも光減衰が不十分であり、残留電位が大きいことがわかった。画像を検討すると、出力された画像のドットは判別可能だが、黒ベタ部分の濃度が低くなっていた。

【0055】（実施例6）製造例1で作製した結晶性フタロシアンニン組成物10重量部とπ型無金属フタロシアンニン5重量部を1，3-ジオキソラン185重量部に混合しベイントシェーカーにて分散処理した後、上記化学構造式で示されるブタジェン化合物100重量部ポリカーボネート樹脂160重量部を混合し、テトラヒドロフランを溶剤として固形分21wt%の塗液を作製した。この塗液を塗布槽に満たし、導電性支持体として直径30 mm、全長326・3 mmのアルミニウム製のドラム状支持体を、浸漬し引き上げ、120℃で1時間乾燥して膜厚20 μmの単層感光体を形成した。次に市販の複写機（AR-N200）を1200 dpi相当のドットが出力できるように改造した実験機をさらに、正帯電プロセスに改造した後、作製した電子写真感光体を搭載し、パソコンにて黒ベタに白1ドットを書かせるデータ（レーザーを全面走査し1ドットのみオフとするデータ）を作成し、このデータをプリンターインターフェースを介して送信し、プリントアウトされた出力画像を観察した。その結果、黒ベタ上に1ドットの白点をはっきりと確認できた。本発明の感光体は十分な高解像度画像を出力できることがわかった。

【0056】（実施例7）実施例5で用いたビスアミン化合物の替わりに、下記化学構造式で示されるヒドラゾン化合物を用いた以外は実施例1と同様に電子写真感光体を作製した。

【0057】

【化6】



【0058】次に作製した電子写真感光体の光減衰特性の測定を行った。この感光体の光減衰特性は、図5の感光体Dに示すように弱い露光に対しては光減衰が小さいが、強い露光に対しての光減衰はやや頭打ちになっており、実施例5からの感度向上は少ないことがわかった。

【0059】（比較例5）比較例1で用いたビスアミン

化合物の替わりに、上記化学構造式で示されるヒドラゾン化合物を用いた以外は比較例1と同様に電子写真感光体を作製した。この光減衰特性感光体は、図5の比較感光体Eに示すように弱い露光でも光減衰が大きいことがわかった。画像を検討したところドットを出力させるデータを送ったにもかかわらず、出力された画像は黒ベタとなっており、ドットがきちんと形成されていないことが判明した。

【0060】(比較例6)比較例2で用いたビスアミン化合物の替わりに、上記化学構造式で示されるヒドラゾン化合物を用いた以外は比較例2と同様に電子写真感光体を作製した。この光減衰特性感光体は、図5の比較感光体Fに示すように強い露光でも光減衰が不充分であり、残留電位が大きいことがわかった。画像を検討すると、出力された画像のドットは判別可能だが、黒ベタ部分の濃度が低くなっていた。

【0061】以上の結果より、本発明の感光層を用いることで小さな露光エネルギーに対しても高感度である感光体(比較感光体B、C、E、F)ではなく、弱い露光には光減衰が少なく、強い露光に対して高感度で、完全に電位減衰する、露光エネルギーに対しリニアに応答する高感度な感光体(感光体A、D)を提供することができる。さらに、この効果は、感光体Dよりも感光体Aのほうがより強い露光エネルギーに対しても、高感度であることから、本発明の効果は特定の高移動度を有する電荷輸送材料によって発揮されることがわかる。すなわち、高感度、高画質、高解像度を両立させた電子写真感*

* 光体を作製することができる。

【0062】

【発明の効果】以上詳細な説明から明らかなように、本発明によれば、高感度、高画質、高解像度を両立させた電子写真感光体が提供される。また、それにより、デジタルデータの出力に適した複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】感光層が下引き層と電荷発生層と電荷輸送層の3層からなる積層型感光体を示す図。

【図2】感光層が電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する単層型感光体を示す図。

【図3】感光層を作製するための浸漬塗工装置の概略図。

【図4】光減衰特性を示す図。

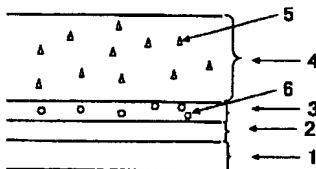
【図5】光減衰特性を示す図。

【図6】本発明の実施例1で得られた結晶性フタロシアニン組成物のX線回折スペクトル図。

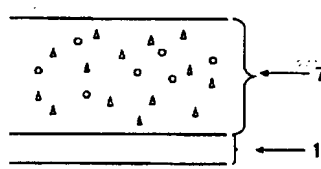
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 下引き層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 電荷輸送物質
- 6 電荷発生物質
- 7 単層型感光層

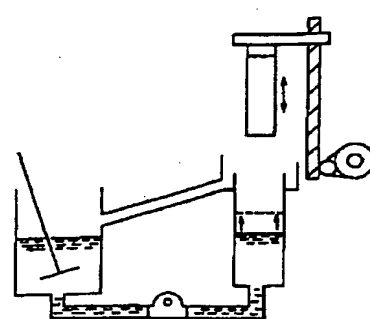
【図1】



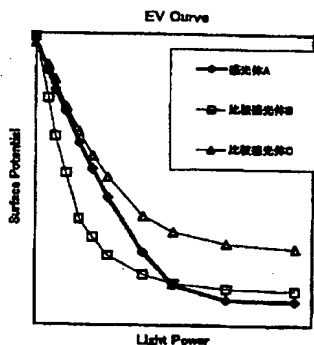
【図2】



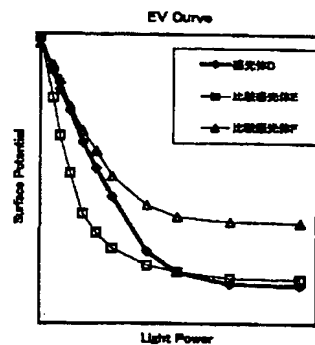
【図3】



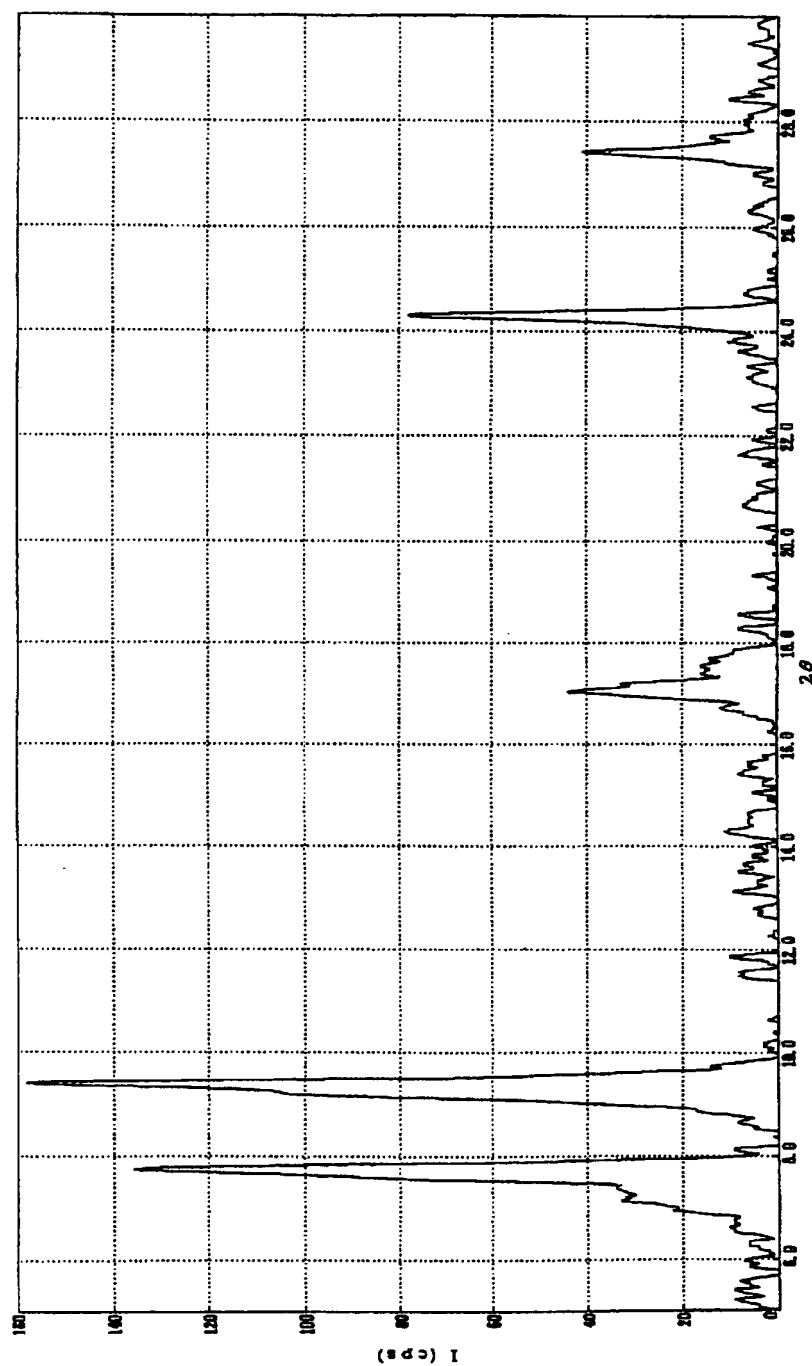
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 川原 在彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャーブ株式会社内

(72)発明者 松尾 力也

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャーブ株式会社内

(72)発明者 鳥山 幸一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャーブ株式会社内

(72)発明者 寺本 高広

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャーブ株式会社内

F ターム(参考) 2H068 AA19 AA34 AA35 BA38 BA39

FA13 FB07 FB08

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)